

高塩濃度溶液からSrを除去する 高性能マンガン酸化物系吸着剤

香川大学 創造工学 先端材料科学領域

教授 馮 旗

2021年8月17日

本技術開発の背景および用途

福島原発事故(2011年3月11日)



福島第一原子力発電所事故
(左から4号機、3号機、2号機、1号機)



構内に並ぶ無数の汚染水タンク
(2015年11月)

- ・冷却水や地下水の流入: 100 t/day汚染水(現在)
- ・事故処理終了まで40年間

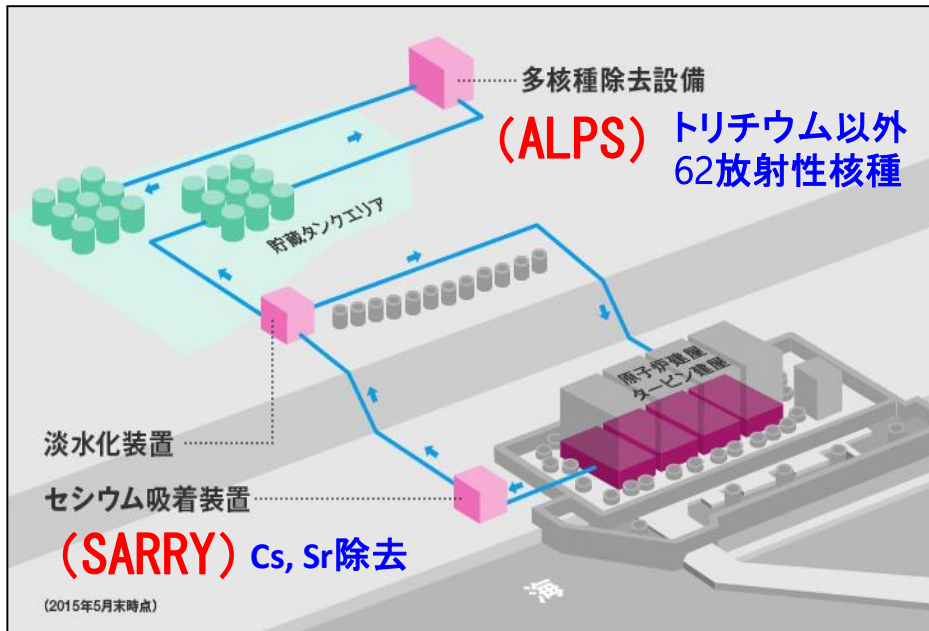
莫大なお金がかかるため、低コスト化が不可欠

福島第一原発事故汚染水処理のシステムの概要

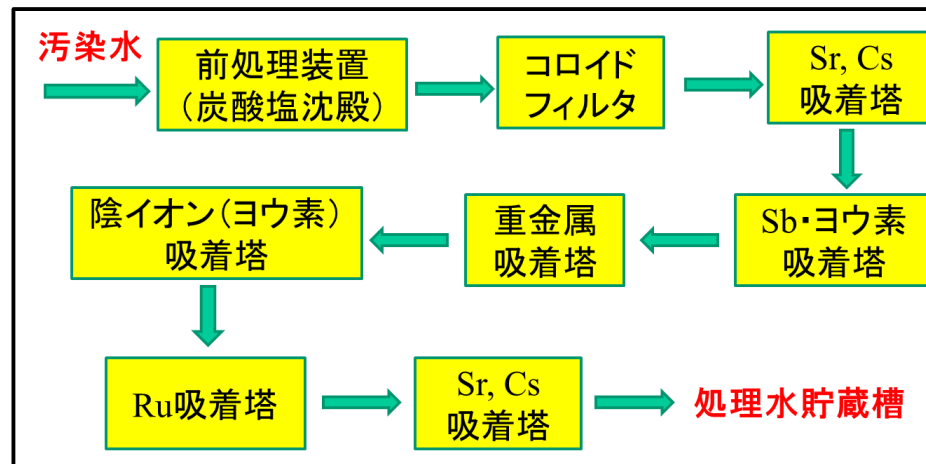
放射能汚染水の主な放射性核種濃度（ベクレル）と半減期

| 核種 | Sr-90 | Sb-125 | Ru-106 | Cs-137 | Co-60 | I-129 |
|----------------------------|---------------------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|---|
| 放射能濃度(Bq/cm ³) | 9.2 × 10 ⁴ (29 Y) | 100 (3 Y) | 90 (1 Y) | 17 (30 Y) | 1.2 (5 Y) | 7.1 × 10 ⁻² (1.6 × 10 ⁷ Y) |

放射線汚染水処理の流れ



多核種除去装置 (ALPS)



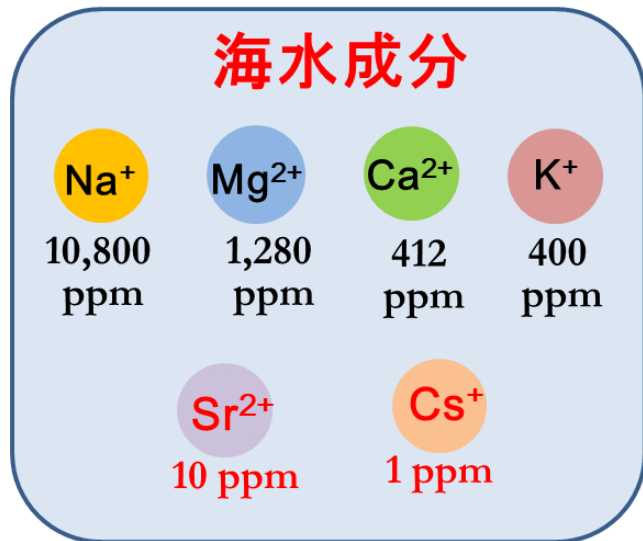
放射線汚染廃棄物は高性能容器 (HIC) で一時保管施設に輸送・保管

高濃度海水成分が含有するため、高性能吸着剤が必要

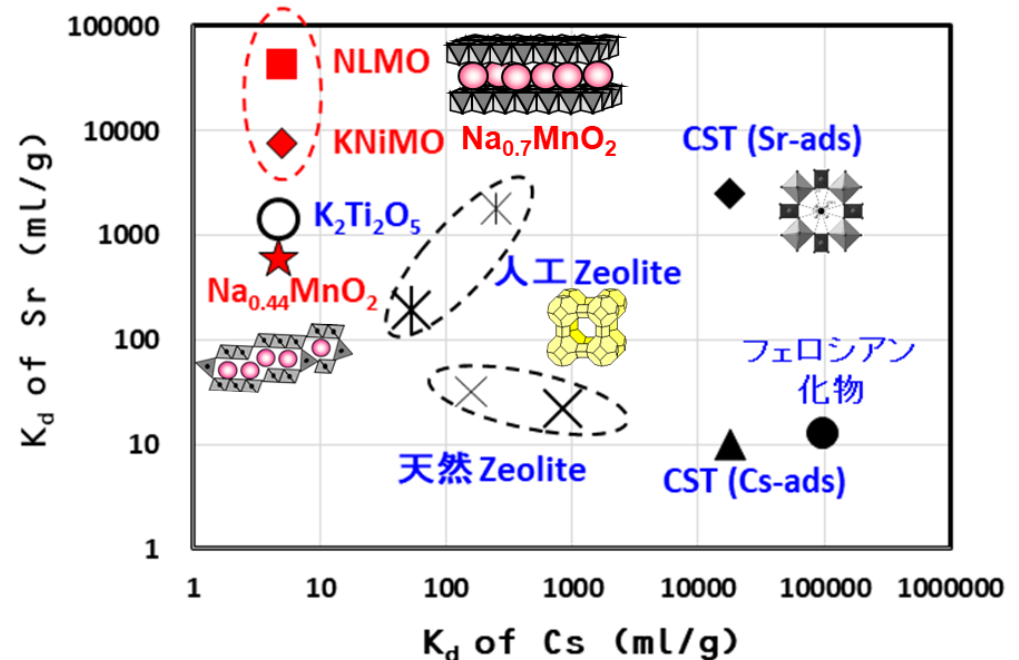
従来技術の問題点と本技術の特徴

高性能吸着剤の必要性:

海水成分を含有する汚染水から
 Sr^{2+} と Cs^{+} の選択除去



海水条件における Sr^{2+} と Cs^{+} 吸着剤の選択性(K_d)の比較



Cs^{+} 吸着剤: 高選択性吸着剤(CST, フェロシアンなど) $K_d=10^4$ が開発された。

Sr^{2+} 吸着剤: 選択性不十分(CST, チタン酸塩、A-Zeolite) $K_d=10^3$ 高選択吸着剤の開発が必要

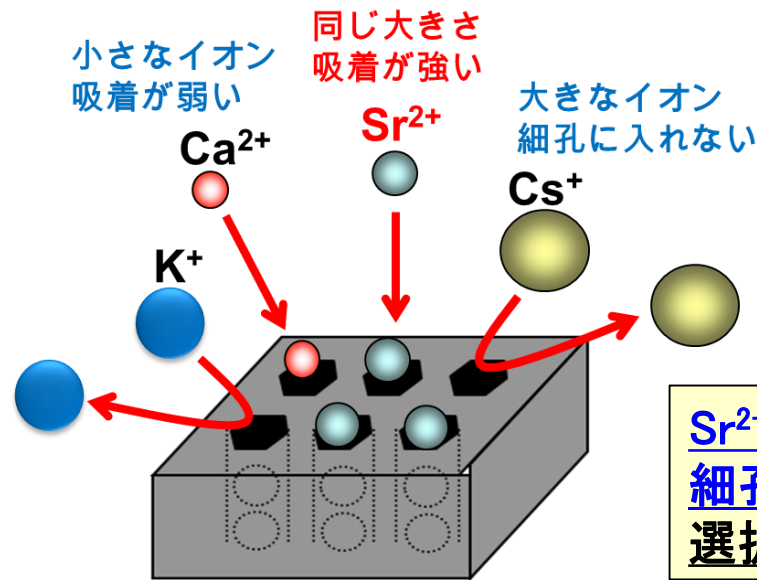
イオンふるい効果を利用した高選択性Sr²⁺吸着剤

イオンふるい効果

細孔より大きなイオン
吸着選択性・吸着容量が低い

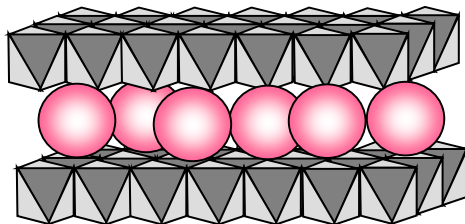
細孔より小さいイオン
入れるが結合が弱い
吸着選択性が低い

細孔と同じ大きさのイオン
強く結合→高い吸着選択性

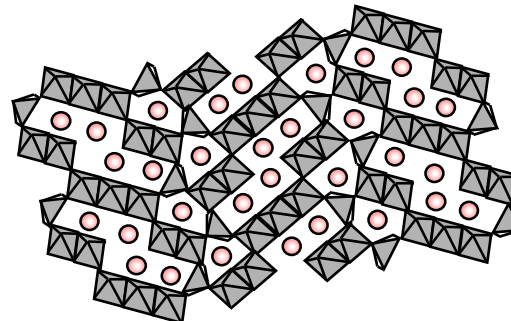


Sr²⁺と同じ大きさの
細孔があれば、高
選択性を実現

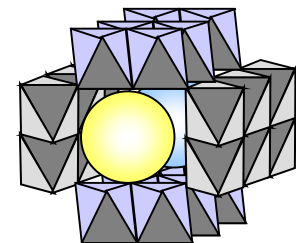
開発した層状構造とトンネル構造マンガン酸化物系吸着剤



(1.5 x ∞) layer
Na_{0.7}MnO_{2.05}



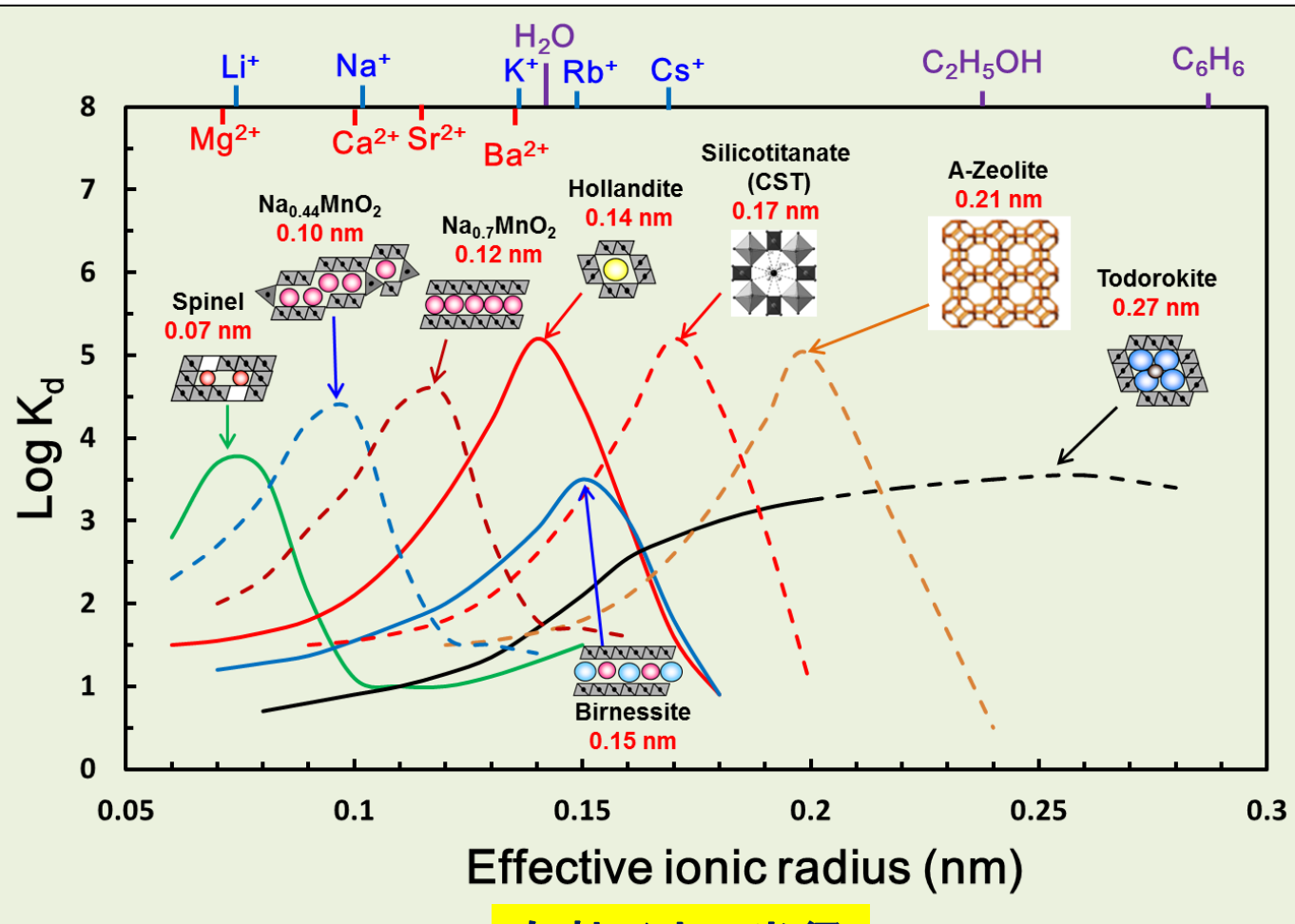
One-dimensional tunnel
Na_{0.44}MnO₂



(2 x 2) tunnel
Hollandite

イオンふるいの細孔径と吸着選択性(K_d)との関係

分配係数(K_d)



有効イオン半径

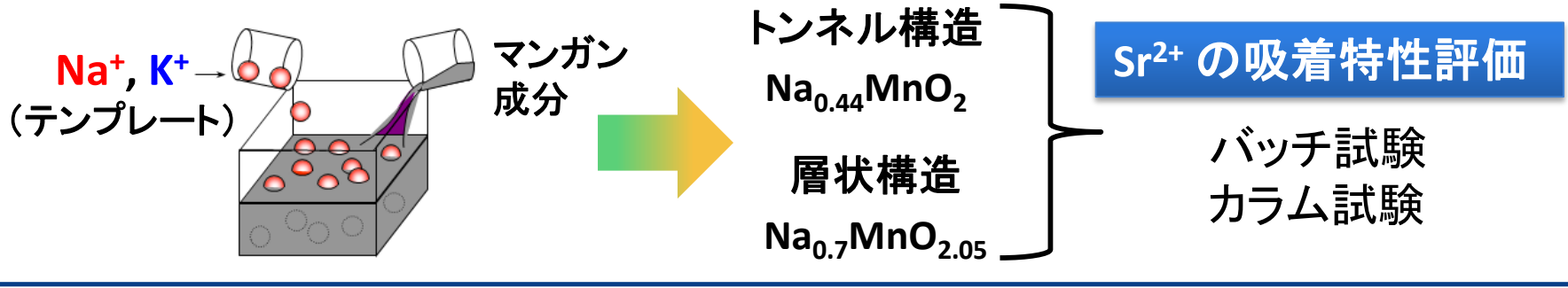
イオンふるい
効果:
細孔と同じ
大きさのイオン
を強く吸着

実測値

予測値

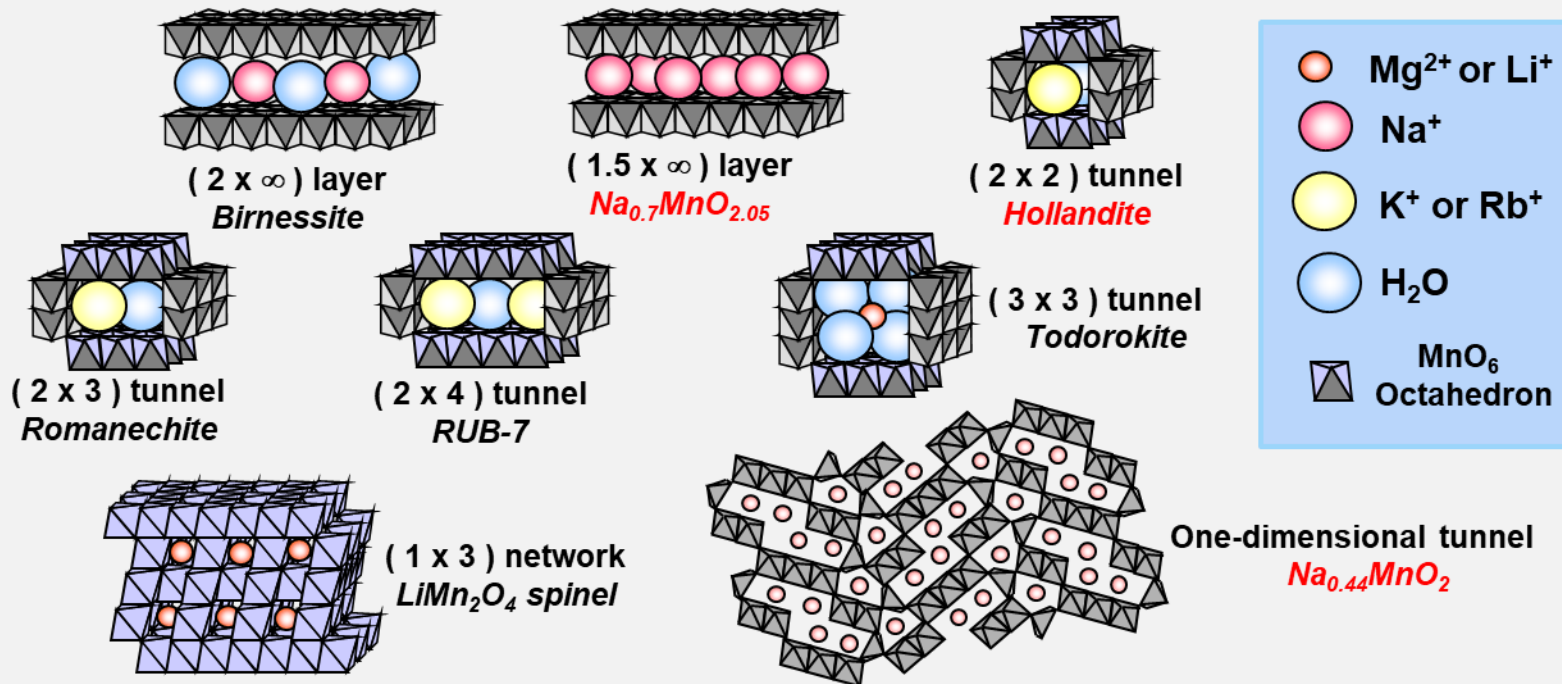
イオンふるい効果なし: イオンの大きさ順でイオン吸着選択性が増加
(1価) $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ (2価) $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$

本技術の概要・従来技術との比較

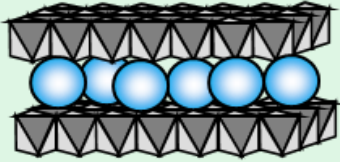


マンガン酸化物多孔性結晶

様々なトンネル構造や層状構造が存在する



Na-T-Mn-O (NMO, NLMO, NTMO) 系吸着剤のSr²⁺吸着率

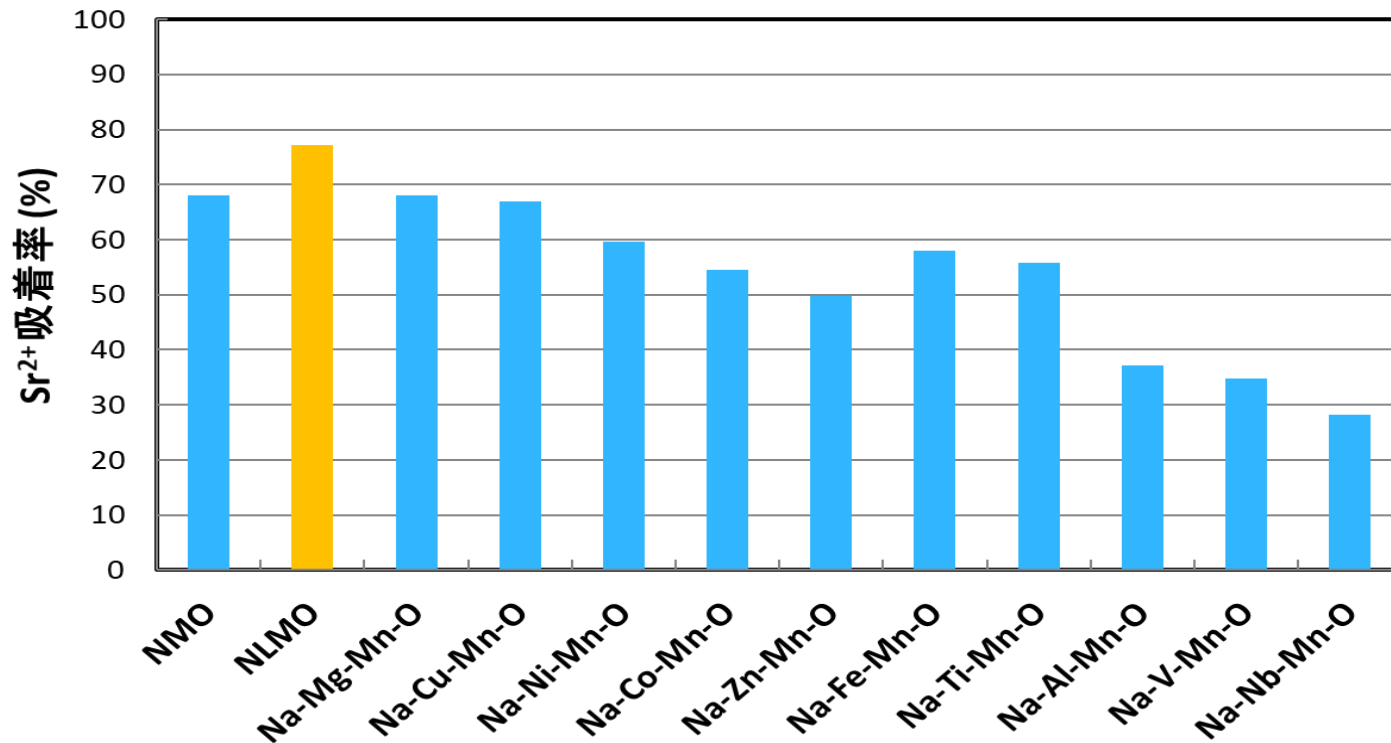


測定条件:

溶液: 10ppm Sr²⁺含有海水 (1L)

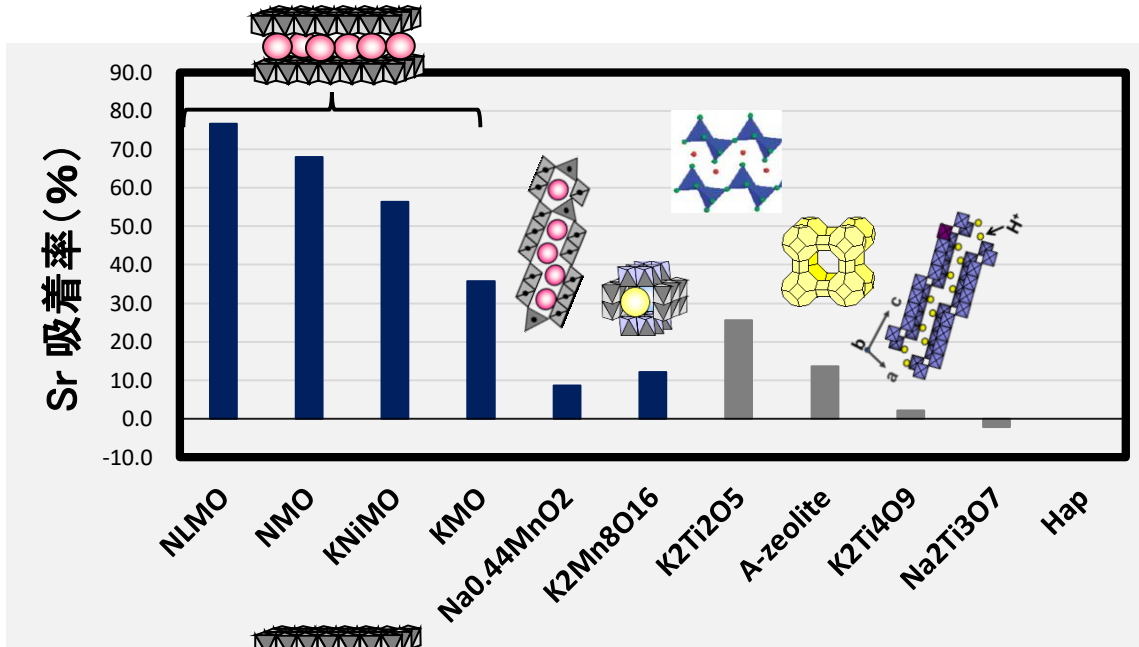
吸着剤: 1g

吸着時間: 2日攪拌



最適な原料組成: Na-Li-Mn-O

海水中のSrバッチ吸着性比較



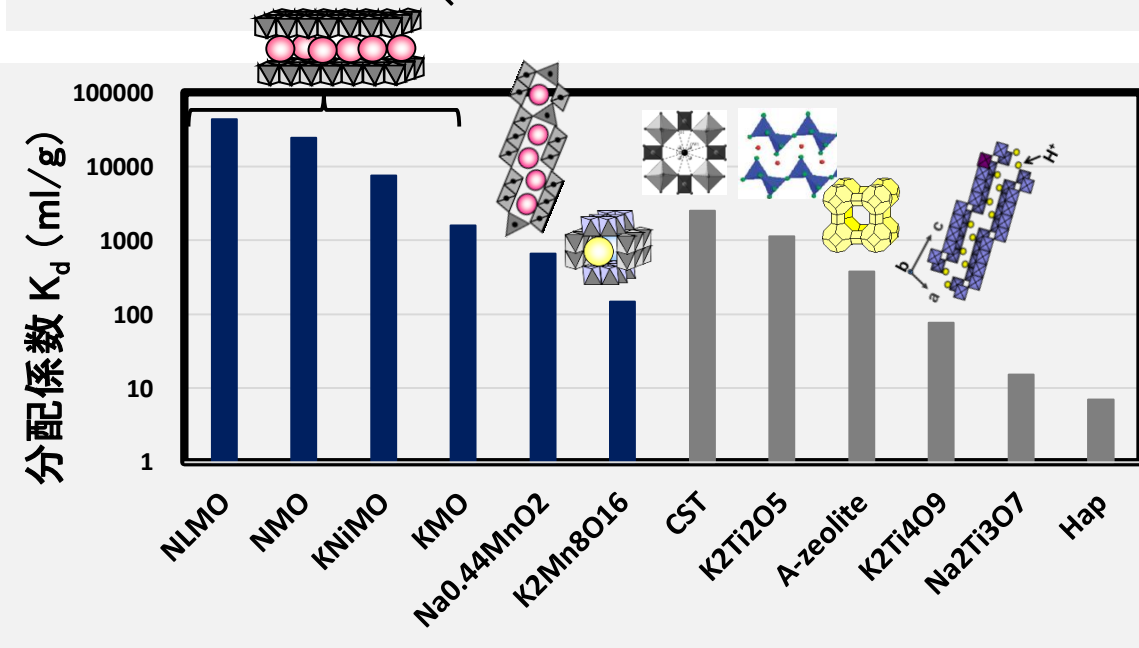
Sr吸着率 (%)

測定条件

溶液：10ppm Sr²⁺ 含有
天然海水 (1 L)

吸着剤：1 g

吸着時間：2日攪拌



Sr吸着分配係数

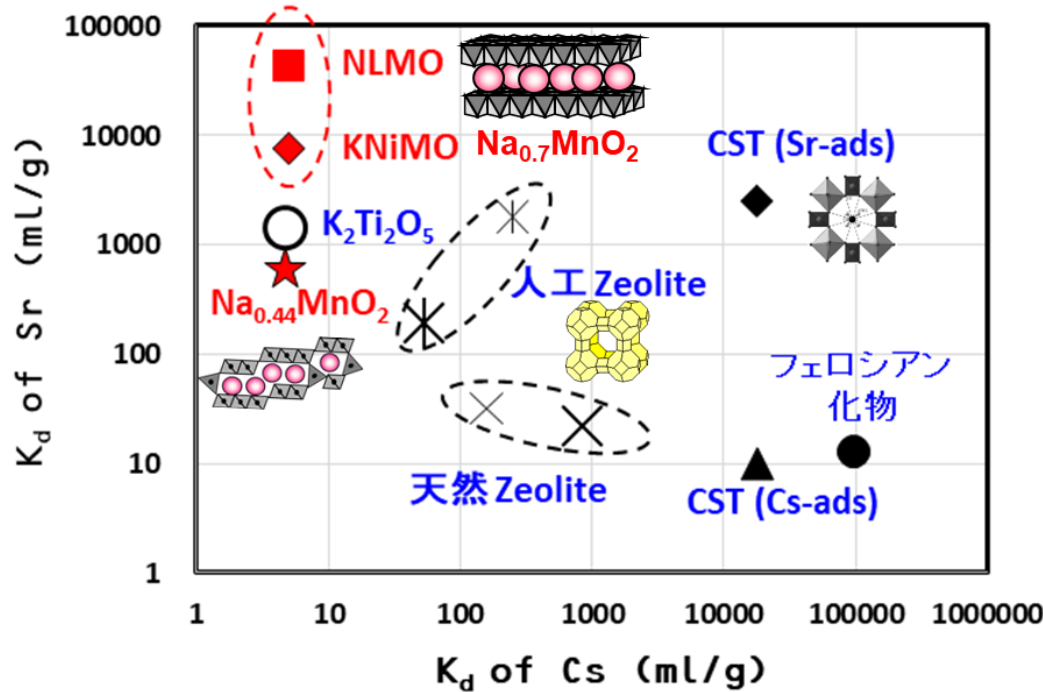
測定条件

溶液：10ppm Sr²⁺ 含有
天然海水 (1 L)

吸着剤：10 g

吸着時間：2日攪拌

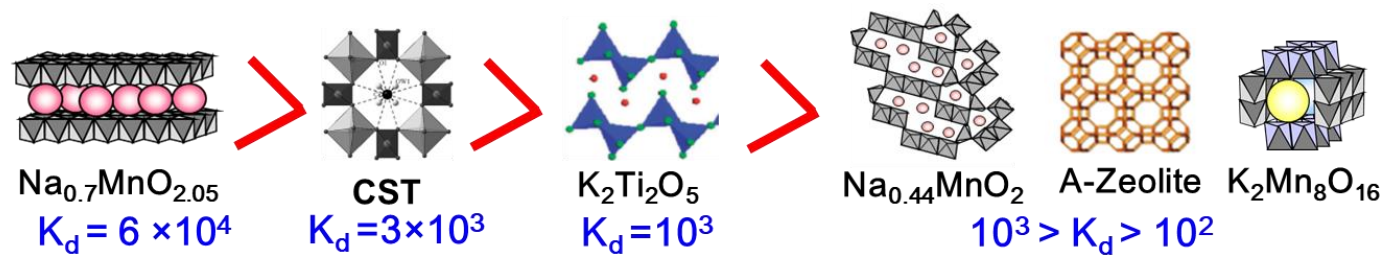
海水条件におけるSr²⁺とCs⁺吸着剤の選択性(K_d)の比較



核燃料リサイクル放射性汚染水処理条件での比較
(溶液濃度)
Sr: 10mg/L
Ca: 100mg/L
Mg: 50mg/L
NaNO₃: 400g/L (飽和溶液)

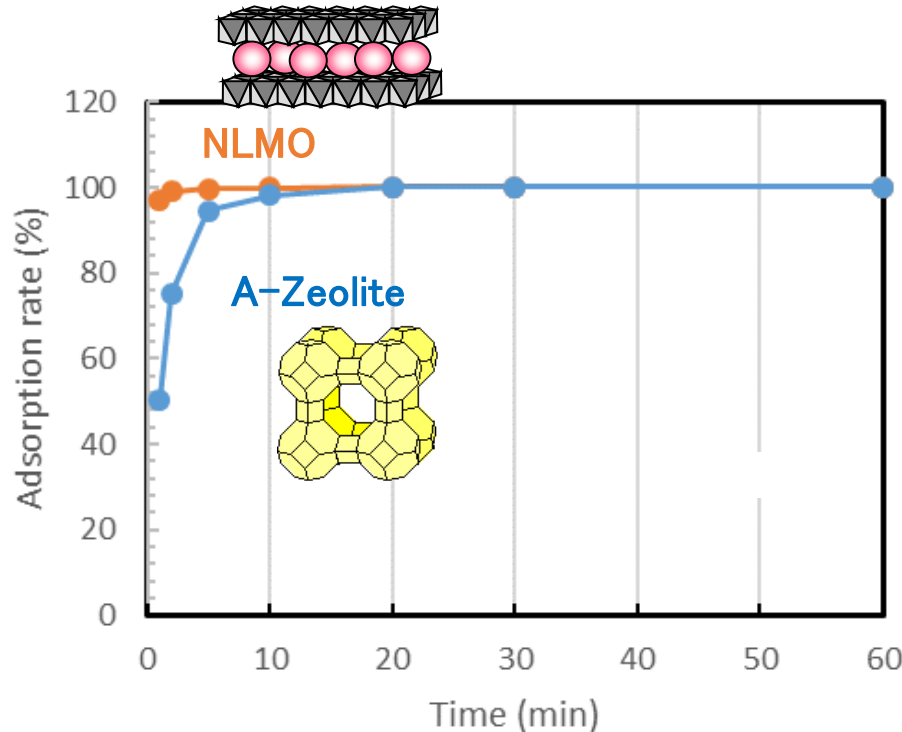
| | Kd (mL/g) |
|-----------|-----------|
| NLMO | 3860 |
| KNMO | 1030 |
| K2Ti2O5 | 821 |
| A-zeolite | 44 |

海水条件におけるSr²⁺吸着選択性の順



NLMO吸着剤のSr選択性は、CSTのSr及びCs選択性を超えた。

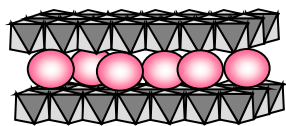
吸着剤のSr²⁺吸着速度の比較



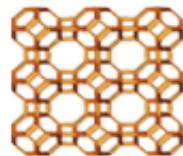
測定条件
 固液比：0.4 g / 40 mL
 溶液：100 ppm Sr²⁺
 蒸留水（中性）

NLMO
 1分で97% Sr吸着
A-Zeolite
 1分で50% Sr吸着

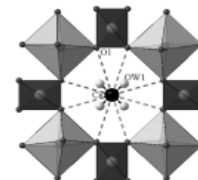
Sr²⁺の吸着速度は、吸着剤の細孔径と構造に依存する



NLMO



A-Zeolite



CST

造粒体の作製とカラム吸着性能の比較

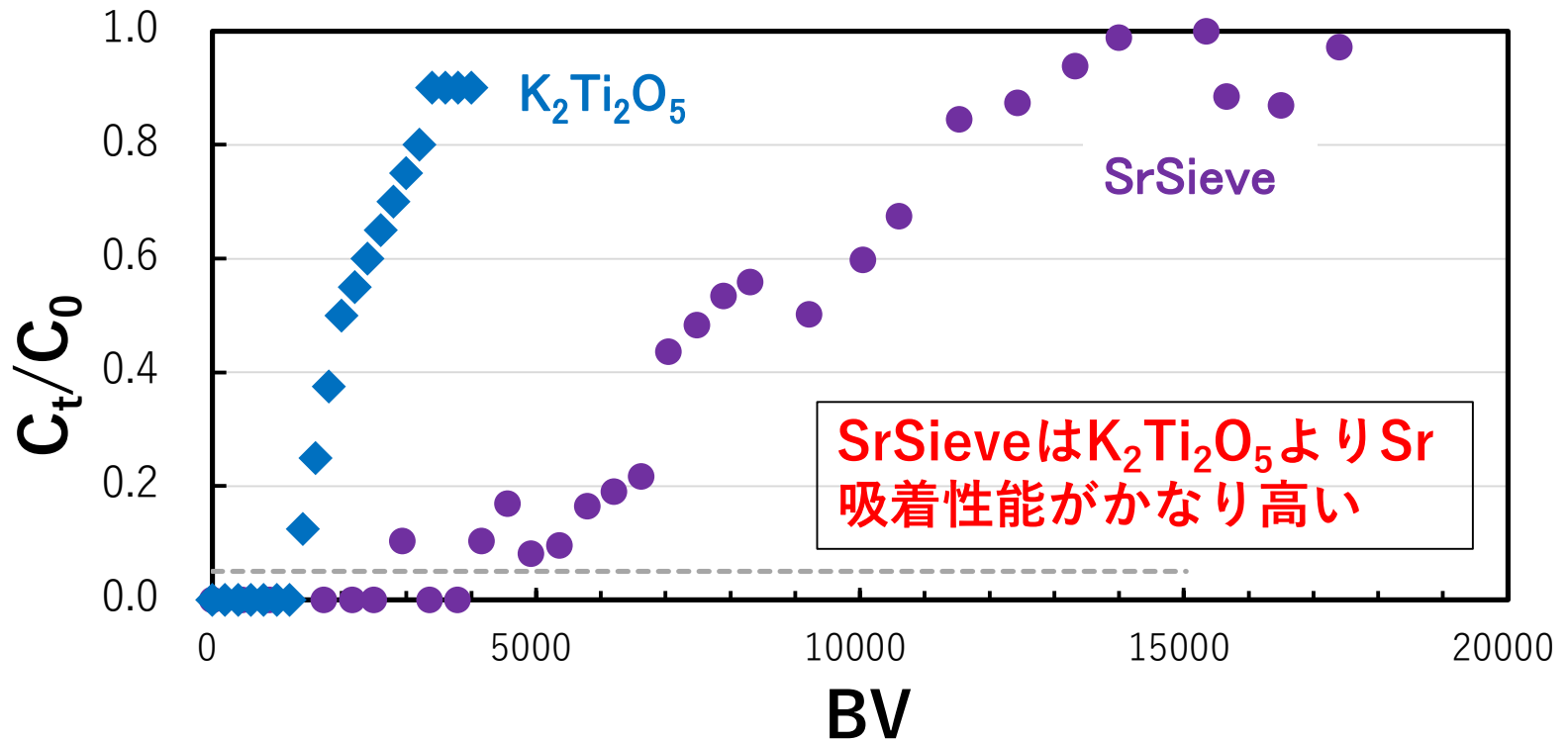
吸着剤の造粒体 (NLMO)
SrSieve粒径: 0.3~0.6 mm



実験室カラム吸着実験

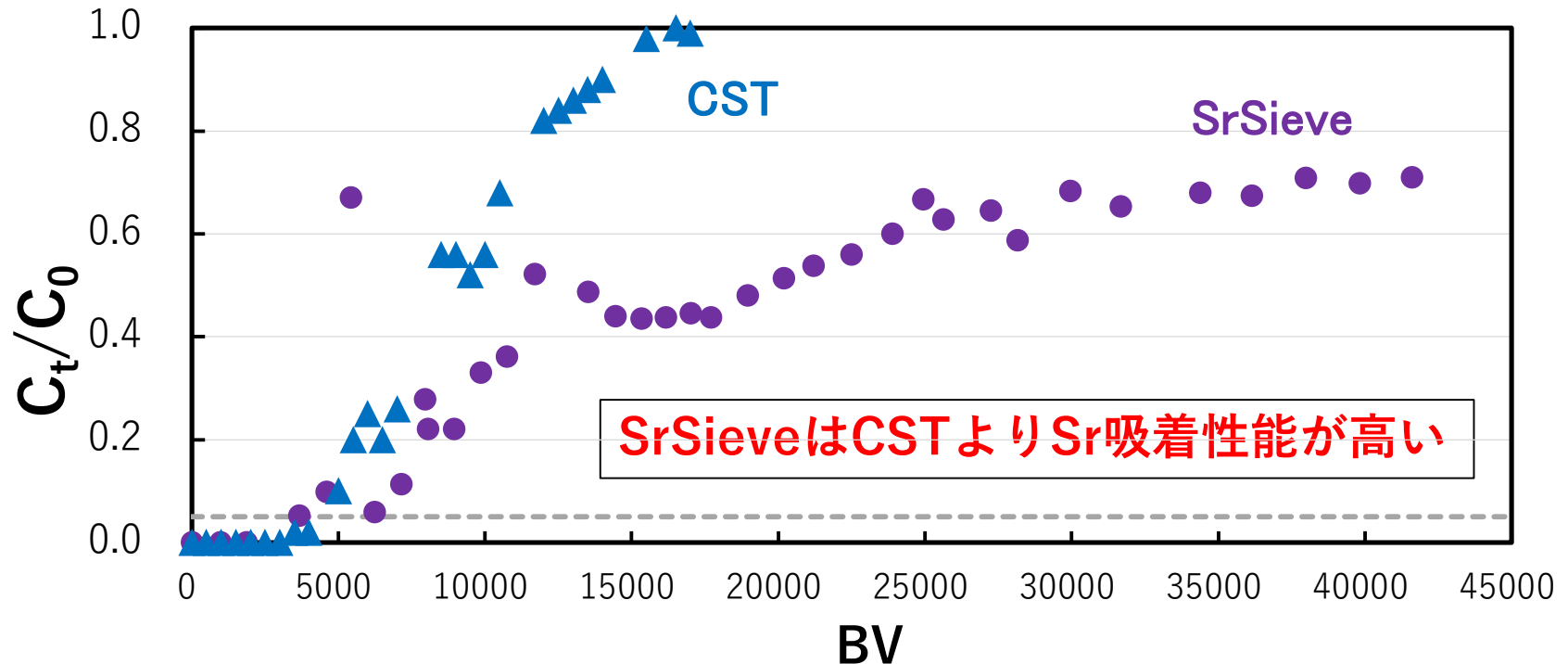


SrSieve(NLMO)と $K_2Ti_2O_5$ とのカラムSr吸着性能比較



カラム : $\Phi 1.6\text{cm} \times H 1.6\text{cm}$ BV: 3.2m
溶液 : 1 ppm Sr, 1 ppm Cs, 1 ppm Mg, 10 ppm Ca,
10,000 ppm Na
流速 : 線速度 (LV) = 2 m/h、空間速度 = 20 BV/h

SrSieve (NLMO)とCSTとのカラムSr吸着性能比較



カラム： $\Phi 1.6\text{cm} \times H 1.6\text{cm}$ BV: 3.2m

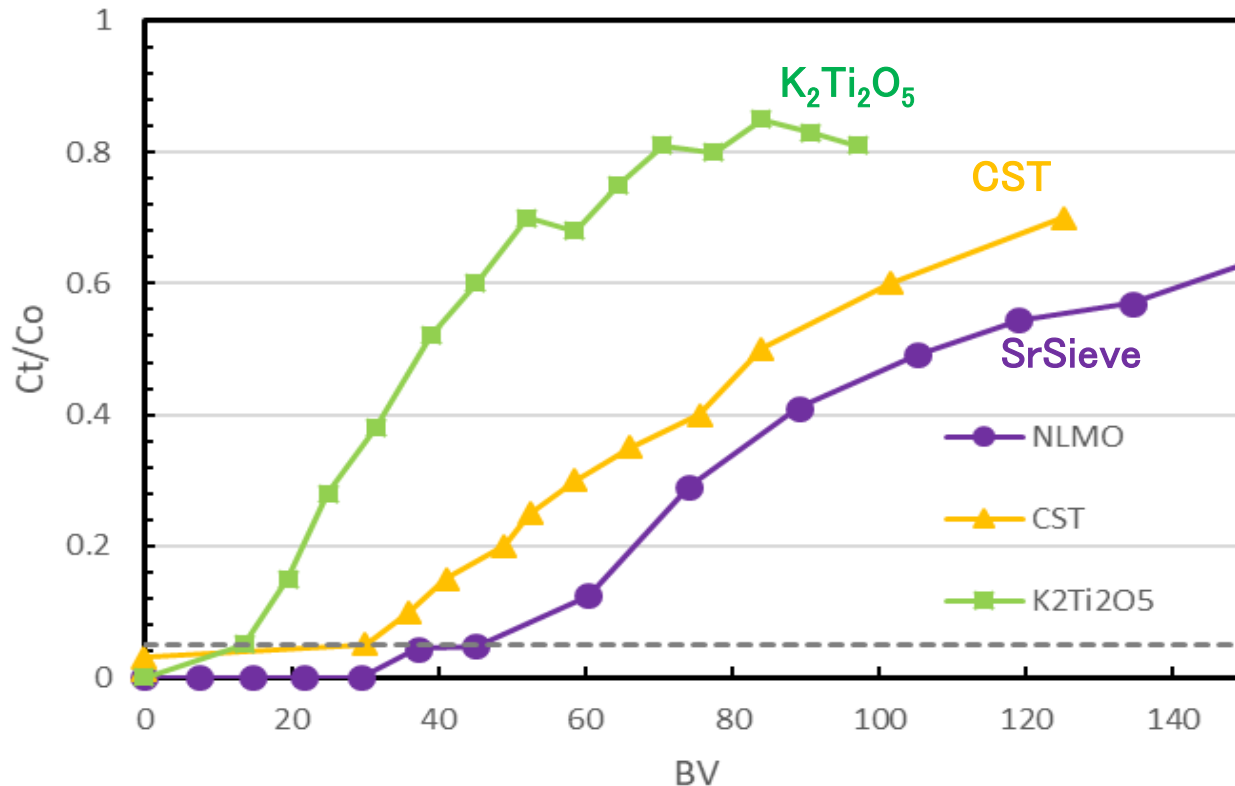
溶液： 1/22人工海水 (0.4 ppm Sr)

流速： SrSieve: 線速度 (LV) = 4 m/h、空間速度 = 40 BV/h

CST: 線速度 (LV) = 2 m/h、空間速度 = 20 BV/h

55日 (42,000BV) 通水、カラム詰まりなし。造粒体の強度が高い

核燃料リサイクル放射性汚染水処理条件での比較



5%破過BV体積
 SrSieve: 46 BV
 CST: 30 BV
 K₂Ti₂O₅: 14 BV

核燃料リサイクル放射性汚染水処理条件

カラム： Φ16mm×H100mm、体積：20mL

溶液： 50 ppm Sr, 200 ppm Cs, 100 ppm Ca, 50 ppm Mg,
 400g/L NaNO₃ (飽和溶液)

流速： 線速度 (LV) = 1.5m/h、空間速度 = 15 BV/h

その他金属イオンの吸着特性

放射能汚染水の主な放射性核種濃度（ベクレル）と半減期

| 核種 | Sr-90 | Sb-125 | Ru-106 | Cs-137 | Co-60 | I-129 |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|---|
| 放射能濃度 (Bq/cm ³) | 9.2 × 10 ⁴ (29 Y) | 100 (3 Y) | 90 (1 Y) | 17 (30 Y) | 1.2 (5 Y) | 7.1 × 10 ⁻² (1.6 × 10 ⁷ Y) |

NLMOとA-Zeoliteの金属イオン吸着特性の比較(海水条件)

| | | Sr(II) | Co(II) | Ru(III) | Sb(III) | Cd(II) | Ni(II) | Pb(II) | Hg(II) |
|---------------------------|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 吸着率 (%) | SrSieve | 77 | 99 | 98 | 84 | 99 | 62 | 94 | 59 |
| | A-Zeolite | 13 | 10 | 71 | 42. | 33 | 70 | 95 | 2 |
| 分配係数 (K _d) | SrSieve | 4.3x10 ⁴ | 3.3x10 ⁵ | 5.4x10 ⁴ | 5.3x10 ³ | 2.6x10 ⁵ | 1.7x10 ³ | 1.6x10 ⁴ | 1.4x10 ³ |
| | A-Zeolite | 4.4x10 ² | 1.1x10 ² | 2.5x10 ³ | 7.2x10 ² | 5.0x10 ² | 2.4x10 ³ | 1.9x10 ⁴ | 17 |

注：10 ppm重金属含有海水

NLMOの金属イオンの選択性：Co(II) > Ru(III) > Sb(III) > Sr(II)

汚染水処理システムへの応用効果

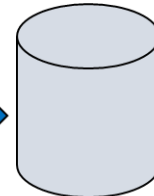
SrSieve吸着剤

Sr(II), Co(II), Ru(III), Sb(III)除去

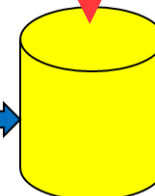
Cs吸着剤(安価)

増設多核種除去装置の構成
(増設ALPS)

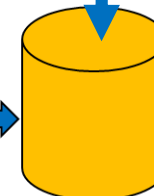
前処理
(炭酸塩沈殿)



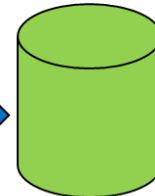
①
活性炭
コロイド
除去



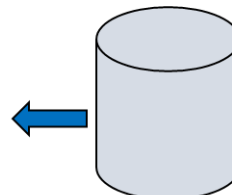
②
チタン
酸塩
Sr除去



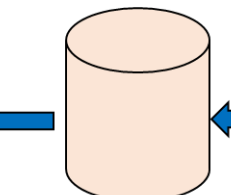
③
CST
Cs (Sr)
除去



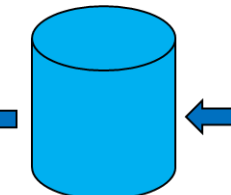
④
CeO₂
I, Sb
除去



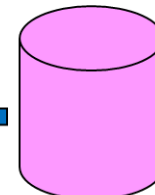
⑨
活性炭
コロイド
除去



⑦, ⑧
樹脂系吸着剤
陰イオン、
Ru除去



⑥
酸化チタン
Cs (Co, Ru)
除去



⑤
Ag-
Zeolite
I 除去

保存
タンク

使用吸着剤:

SrSieve吸着剤

Cs吸着剤

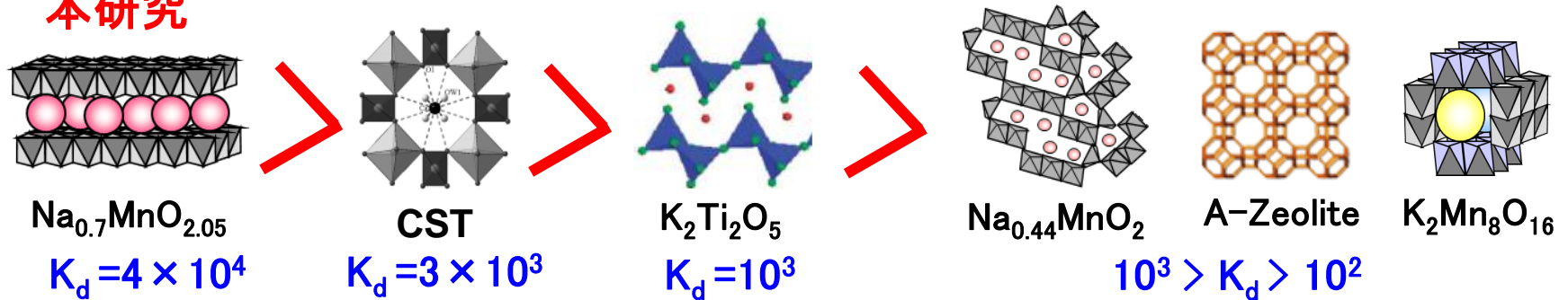
陰イオン吸着剤

必要なし?

実用化に向けた課題および企業への期待

海水条件における Sr^{2+} 吸着選択性の順

本研究



1. 吸着剤造粒体の量産技術開発。
2. 大型カラム(吸着塔)を用いる吸着性能評価。
3. 福島第一原発電事故汚染水処理以外への用途開発、各種の金属イオンの吸着。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ストロンチウムイオン吸着剤とその製造法
- 出願番号 : 特願2017-551773 / PCT/JP2016/80081
- 出願人 : 香川大学、K&A環境システム
- 発明者 : 馮 旗

産学連携の経歴

- 2013年-2014年 株式会社サムスン横浜研究所と共同研究実施
- 2015年-2017年 神島化学工業株式会社と共同研究実施
- 2016年-現在 株式会社K & A環境システムと共同研究実施
- 2012年-2013年 JST A-STEP 探索タイプ事業に採択
- 2013年-2013年 JST A-STEP シーズ顕在化タイプ事業に採択
- 2020年-2022年 JST A-STEP トライアウト事業に採択

お問い合わせ先

香川大学

産学連携・知的財産センター 吉本 篤規

TEL 087-832-1694

FAX 087-832-1673

e-mail yoshimoto@s-tlo.co.jp